

Т.Г. МАЩЕНКО, канд. техн. наук, проф.,
Н.Б. ВАСЬКИВ, студентка (г. Харьков)

ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И БЫСТРОДЕЙСТВИЯ УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ НАЛИЧИЯ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

Останнім часом проблема якості води стала досить актуальною не лише для України, а й для всього світу. Одним з найважливіших показників якості води є наявність в ній металів у рамках існуючих норм. Добре відомим методом виявлення концентрації металів є імпульсна полярографія, що стала основою для розробки пристрою контролю наявності металів. У статті проведена оцінка основних характеристик пристрою: чутливості та швидкочинності.

Recently the problem of quality of water became enough actual not only for Ukraine, but also for all world. One of the main parameters of quality of water is presence at it of metals within the framework of existing norms. Widely known method of definition of metals is pulse polarography which became a basis for development of the device of the control of presence of metals. In the publication the estimation is carried out of the basic characteristics of the device: sensitivity and speed.

Постановка проблемы. В современном мире вода – один из важнейших факторов, определяющих размещение производственных сил, а очень часто и средств производства. Вся живая природа не может обойтись без воды, которая присутствует во всех процессах обмена веществ. Итак, важность воды и гидросферы – водной оболочки Земли, невозможно переоценить. Именно сейчас, когда темпы роста водопотребления огромны, когда некоторые страны уже испытывают дефицит пресной воды, особенно остро стоит вопрос снижения загрязнения пресной воды.

В последние годы поверхностные водные объекты во всевозрастающей мере подвергаются техногенному воздействию, в результате которого происходит загрязнение воды тяжелыми металлами, детергентами, пестицидами, биогенными элементами, фенолами и другими загрязняющими веществами.

Устройства, способного удалить из воды все вредные примеси сразу, не существует, поэтому любой проект водоподготовки и водоочистки должен предусматривать постоянный контроль состава воды.

Качество контроля в той или иной форме характеризуется погрешностью, присущей любому измерению, или доверительностью полученного результата. Основным критерием оценки качества является правильное отображение реального состояния объекта контроля. Достоверность результатов контроля является обобщенным критерием, позволяющим оценить качество процесса контроля. Это вызывает потребность определения чувствительности и быстродействия устройства, предназначенного для контроля качества воды.

Анализ литературы. Первые публикации по определению малых концентраций металлов и органических веществ при анализе объектов окру-

жающей среды, и в частности, пресной воды появились в 1980-1985 [1,2]. В статье [3] приведены негативные последствия влияния металлов на организм человека. В работах [4,5,6] рассмотрено применение полирографического метода контроля концентрации металлов в воде, зависимость длительности контроля и степени чувствительности от электрохимических характеристик металлов.

Цель статьи – оценка чувствительности и быстродействия устройства контроля наличия металлов в воде.

Опыт работы лаборатории по анализу качества воды показал, что к наиболее распространенным загрязнителям воды (содержание компонентов превышает нормативы) можно отнести железо, марганец, сульфиды, фториды, соли кальция и магния, органические соединения, др.

Какие же отрицательные свойства воде могут придавать те или иные компоненты в случае их содержания выше нормативов?

Повышенное содержание железа в воде (более 0,3 мг/л) придает воде неприятную красно-коричневую окраску, ухудшает её вкус, вызывает развитие железобактерий. При употреблении для питья воды с содержанием железа выше норматива человек рискует приобрести различные заболевания печени, аллергические реакции, др. Повышенное содержание марганца в воде оказывает мутагенное действие на человека. Иногда в питьевой воде встречается много солей соляной и серной кислот (хлориды и сульфаты). Употребление такой воды приводит к нарушению деятельности желудочно-кишечного тракта. Содержание в воде катионов кальция и магния сообщает воде так называемую жесткость. Оптимальный физиологический уровень жесткости составляет 3,0-3,5 мг-экв/л. Постоянное употребление внутрь воды с повышенной жесткостью приводит к накоплению солей в организме и, в конечном итоге, к заболеваниям суставов (артриты, полиартриты), к образованию камней в почках, желчном и мочевом пузырях. Повышенные концентрации свинца могут встречаться в подземных водах, свинец откладывается в костях, приводит к изменениям в центральной нервной системе. Стронций широко распространен в природных водах, при этом его концентрации колеблются в широких пределах (от 0,1 до 45 мг/л). Длительное его поступление в больших количествах в организм приводит к функциональным изменениям печени. Вместе с тем продолжительное употребление питьевой воды, содержащей стронций на уровне 7 мг/л, не вызывает функциональных и морфологических изменений в тканях, органах и в целостном организме человека. Употребление воды, содержащей 0,2-1 мг/л мышьяка, вызывает расстройство центральной, и особенно периферической, нервной системы с последующим развитием полиневритов. Безвредной признана концентрация мышьяка 0,05 мг/л. Кадмий, накапливаясь в почках, вызывает гипертонию, ослабляет иммунитет организма, оказывает негативное воздействие на умственные способности

человека, т.к. вытесняет необходимый для нормальной работы мозга цинк. Алюминий, накапливаясь в организме, может стать причиной старческого слабоумия, повышенной возбудимости, вызвать нарушения моторных реакций у детей, анемию, головные боли, заболевание почек, печени, колиты, неврологические изменения, связанные с болезнью Паркинсона. Органические вещества, обуславливающие повышенное значение перманганатной окисляемости, отрицательно влияют на печень, почки, репродуктивную функцию, а также на центральную нервную и иммунную системы человека.

Токсичность вышеперечисленных компонентов не настолько велика, чтобы вызвать острое отравление, но при длительном употреблении воды, содержащей упомянутые вещества в концентрациях выше нормативных, может развиться хроническая интоксикация, приводящая в итоге к той или иной патологии. Следует учитывать также, что токсическое воздействие веществ может проявляться не только при оральном (через рот) поступлении их с водой, но и при всасывании через кожу в процессе гигиенических (душ, ванна) или оздоровительных (плавательные бассейны) процедур.

В настоящее время использование воды без очистки или водоподготовки встречается достаточно редко. В тех случаях, когда водный источник рассматривается в качестве потенциального источника водопользования, первым шагом к проектированию системы водопользования является анализ состава воды. Современная водоподготовка и водоочистка осуществляется по технологиям, включающим целый ряд взаимосвязанных и взаимозависимых стадий. Естественно, что нарушение или сбой на одной из стадий процесса сразу же ведет к осложнениям на последующих стадиях. Вот почему аналитическому контролю качества воды должно уделяться такое повышенное внимание. Причем такой контроль должен проводиться качественно и быстро.

Для получения оперативной информации о состоянии водного источника и определения наличия и концентрации металлов в воде наиболее приемлемым является полирографический метод, который позволяет производить не только качественный, но и количественный анализ раствора без дополнительных химических реагентов. С помощью полирографического анализа на обычных полирографах можно определять малые количества примеси, порядка 10^{-3} и даже, в некоторых случаях, 10^{-4} мг/л.

Сущность полирографических исследований заключается в получении и анализе полирограмм, отражающих зависимость силы тока от напряжения в различных электролитических ячейках. Качественный анализ проводится по величине потенциала поляризации, а количественный – по значению предельных токов электролиза. Поскольку каждому химическому элементу отвечает определенный потенциал восстановления или окисления, являющийся константой, характерный только для этого элемента, анализ можно проводить в растворе, содержащем несколько веществ (5-7) без их предварительного деления. Продолжительность анализа – несколько минут.

Благодаря этому в основу устройства экспресс-анализа качества воды взят именно метод импульсной полярографии с применением твердых электродов. Работу всего устройства обеспечивает микроконтроллер. Устройство имеет небольшие габариты, автономное питание, результаты измерений вы-даются на экран

Рассмотрим основные характеристики устройства. Время контроля τ_k за-висит от времени восстановления исследуемых ионов электролита ($\tau_{\text{диф}}$). Время диффузии меди – 0,5 с; свинца – 0,7 с; олова – 0,4 с. При этом необхо-димо учитывать температуру, давление. Этим временем ($\tau_k = 1,1\tau_{\text{диф}}$) опреде-ляются частотные характеристики отдельных элементов устройства и устрой-ства контроля концентрации в целом.

Чувствительность устройства дает представление о влиянии величины и линейности его реакции на изменение входного воздействия – определяемого компонента состава. Она определяется зоной нечувствительности относи-тельно потенциала полуволн ($E_{1/2}$) отдельных компонентов и составляет для меди – 0,25 В, для серебра – 0,05 В, свинца – 0,57 В. Разрешающая способ-ность устройства контроля определяется пределом обнаружения данного ве-щества в растворе, его количеством, исходной чистотой компонентов, темпе-ратурой и другими факторами.

В работе устройства контроля можно выделить основные этапы: фикси-рование входного сигнала с последующим усилением до амплитуды, позво-ляющей определить параметры преобразованного сигнала; получение инфор-мации о концентрации электролита определением амплитуды броскового то-ка.

В соответствии с основными этапами, результирующая погрешность устройства представляется составляющими: погрешностью, определяемой первичным преобразователем, погрешностью, определяемой выбором преде-лов измерения и последующим определением амплитуды броскового тока.

При контроле качества воды большое значение имеет выбор первичного преобразователя, под которым понимается электролитическая ячейка с элек-тродами. Погрешность σ_1 , вносимая первичным преобразователем, находится под влиянием многих независимых и разнообразных причин. В этом случае можно считать погрешность случайной величиной, имеющей нормальный закон распределения вероятности. Результирующая погрешность:

$$Z = f(a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, x),$$

где x – значение измеряемого параметра; параметры, учитывающие влияние: a_1 – напряжение поляризации, $U_{\text{пол}}$; a_2 – напряжение деполяризации, $U_{\text{деп}}$; a_3 – скорости изменения поляризующего напряжения dE/dt ; a_4 – температуры ок-ружающей среды; a_5 – емкостной составляющей; a_6 – поверхности электро-дов.

При номинальных значениях параметров a_i из приведенного уравнения можно определить номинальное значение результата измерения.

Предполагается, что отклонения параметров от номинальных значений малы, то есть $\Delta z < z$, $\Delta a_i < a_i$, а изменения параметров в пределах измере-ний линейны, то есть можно пренебречь числами второго порядка малости по сравнению с числами второго порядка.

Между значениями напряжений поляризации и деполяризации сущест-вует прямая связь. Подбирая значения этих напряжений, добиваются опреде-ления максимальной амплитуды броскового тока. Экспериментально уста-новлено, что воспроизводимые результаты при определении меди в электро-лите гальванического меднения получены при $U_{\text{пол}} = 0,3$ В и $U_{\text{деп}} = 0,5$ В.

Измеряемое на выходе напряжение $U_{\text{вых}}$ представляет сумму напряже-ний, обусловленных нестационарной диффузией и зарядом конденсаторного слоя на границе электрод-раствор. Величина емкостной составляющей опре-деляется составом полярографического фона. Методика измерения качества воды (например, меди) устройством контроля качества предусматривает ста-билизацию и компенсацию емкостного тока до значения, близкого к нулю.

Определение концентрации отдельных металлов зависит от изменения величины RT/nF . Температурная погрешность измерения:

$$E_p = E_{1/2} + 1,11RT/nF,$$

где $E_{1/2} = 0,3$ В (для меди, например).

Приняв, что число электронов, участвующих в реакции равно единице ($n = 1$), величина R/F при температуре 20°C ($T = 298$ К) составляет 0,212 В. Та-ким образом, второе слагаемое будет равно 63,7 мВ. Изменение температуры на 5 градусов вызовет изменение указанного слагаемого на ± 2 мВ или на $\pm 1,8\%$ относительно 1°C . С целью уменьшения температурной погрешности проводят измерение концентрации в двух ячейках, в одной из которых поме-щают фоновый раствор, а в другую – исследуемый.

Суммарная относительная погрешность, вносимая первичным преобра-зователем при контроле металлов в водных растворах, составляет $\pm 1,5\%$. Значение относительной погрешности преобразования составляет не более 0,5%. Общая погрешность экспресс-контроля качества воды цифровым уст-ройством составляет 2,0%. Время контроля – до 2 минут. При определении качества воды химическими методами погрешность определения состава не менее 5–7%.

Выводы. Наиболее информативными параметрами при оценке качества пресной воды является концентрация тяжелых металлов в ней. Наличие таких металлов как алюминий, медь, желе- железо, кадмий, свинец и др. могут

привести к серьезным заболеваниям, как взрослых, так и детей. Анализ воды является единственным инструментом для контроля ее состояний и свойств. При использовании для анализа качества воды устройства, основанного на импульсной полярографии, погрешность измерений является незначительной, а время проведения анализа – небольшим.

Перспективы дальнейшего развития. В дальнейшем предложена практическая реализация устройства контроля концентрации металлов, также рекомендуется серийный выпуск для применения в системах водоподготовки и водоочистки.

Список литературы: 1. Антонович В.П. Некоторые вопросы химико-аналитического контроля качества вод // Химия и технология воды. 1998, т.20, №5. С.461-465. 2. Глушко А.А. Инженерная гидроэкология (открытый университет) // Инженерная экология. – М.:1995.–№2. – с.8 -30. 3. Присяжнюк В.А. // С.О.К. — 2004. — № 10. — С.14–29. 4. Воронов В.Г., Мащенко Т.Г. Автоматизация производства печатных плат. – К.: Техника, 1988 – 128с. 5. Делимарский Ю.К., Скобец Е.М. Полярография на твердых электродах. – К.:Техника, 1973. – 219с. 6. Гейровский Я.Н. Техника полярографического исследования. Пер. с чеш., нем., англ. под ред. Янковской Л.Я. – М.: 1961. – 552 с.

Поступила в редколлегию 24.04.07